

TSL1662

SAD  
#3  
1.30.02

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月31日

出願番号  
Application Number:

特願2000-232245

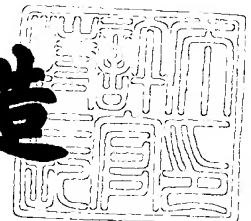
出願人  
Applicant(s):

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

2000年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3090710

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P0001662  
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
 【国際特許分類】 D06M 15/643  
 C08K 3/22  
 C08K 5/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・  
 シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 村 付

【氏名】 小名 功

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・  
 シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ガガリ ヲム

【氏名】 長縄 努

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 飯塚 公二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および該エマルジョン組成物により処理してなる布帛

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (a-2) アクリル酸エステル系モノマーとの共重合体エマルジョン

1 0 0 重量部、

(B) コロイド状シリカ 1 ～ 1 0 0 重量部、

(C) 縮合反応促進触媒 0 . 0 1 ～ 1 5 . 0 重量部

および

(D) 無機系難燃剤 1 ～ 5 0 重量部

からなることを特徴とする、布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 2】 (A) (a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (a-2) アクリル酸エステル系モノマーとの共重合体エマルジョン

1 0 0 重量部、

(B) コロイド状シリカ 1 ～ 1 0 0 重量部、

(C) 縮合反応促進触媒 0 . 0 1 ～ 1 5 . 0 重量部、

(D) 無機系難燃剤 1 ～ 5 0 重量部

および

(E) 有機系難燃剤 0 . 1 ～ 3 0 重量部

からなることを特徴とする、布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 3】 (A) (a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (a-2) アクリル酸エステル系モノマーとの共重合体エマルジョンが、

(a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部、

(b) 乳化剤 1 ～ 5 0 重量部

および

(c) 水 5 0 ～ 1 , 0 0 0 重量部

からなるジオルガノポリシロキサンエマルジョン 1 0 0 重量部と、

(a-2) アクリル酸エステル系モノマー 1 ～ 1 0 0 重量部

とからなる混合物をラジカル重合開始剤の存在下で共重合したものである、請求項 1 または請求項 2 に記載の布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 4】 (D) 成分の無機系難燃剤が、水酸化アルミニウムまたは酸化アンチモンであり、(E) 成分の有機系難燃剤がハロゲン化炭化水素である、請求項 2 または請求項 3 に記載の布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 5】 布帛用コーティング剤である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 6】 布帛用浸漬処理剤である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 7】 テント用もしくはエアーバッグ用である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物により処理してなる布帛。

【請求項 9】 請求項 5 に記載のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物によりコーティング処理してなる請求項 8 に記載の布帛。

【請求項 1 0】 請求項 6 に記載のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物により浸漬処理してなる請求項 8 に記載の布帛。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および該エマルジョン組成物により処理してなる布帛に関する。詳しくは、水分の除去により室温で硬化して、難燃性に優れた柔軟な皮膜を形成する布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および該エマルジョン組成物により処理してなる難燃性に優れた布帛に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来、アクリル酸エステル系重合体は、皮膜形成性、耐候性、耐油性、防水性（耐水圧性）等に優れることから、テント、雨具、スキーウェア等に使用される布帛のコーティング剤として広く使用されている。しかし、透湿性や撥水性が低いために、雨合羽やスキーウェア等のコーティング剤として用いた場合には、内側が蒸れたり、さらに撥水剤を使用しなければならないという欠点があった。加えて、アクリル酸エステル系重合体は、布帛用コーティング剤として用いた場合に、 $-30^{\circ}\text{C}$  や  $-40^{\circ}\text{C}$  の極低温の条件下で、屈曲によるひび割れが発生するという問題点があった。このような欠点を改良したコーティング剤として、ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物が提案されている（特公昭 5 2 - 1 2 2 3 1 号公報，特公昭 5 4 - 5 0 0 7 号公報および特開平 1 - 1 6 8 9 7 2 号公報参照）。しかしこれらのエマルジョン組成物であっても極低温下における皮膜強度は十分とはいえず、ひび割れを完全に抑えることはできなかった。このため本発明者らは、先に、コロイダルシリカを添加したジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物を提案した（特開平 5 - 2 8 7 2 1 7 号公報参照）。しかしながら、このよう

なエマルジョン組成物は難燃性が低く、このため、難燃性の要求される自動車用エアバッグや簡易テントのコーティング剤として使用できないという欠点があった。また、近年、光触媒用酸化チタンを付着させた防臭カーテンに難燃性が要求されているが、このエマルジョン組成物を光触媒用酸化チタンを付着させるためのバインダーとして使用した場合に、十分な難燃性を付与できないという欠点があった。

## 【 0 0 0 3 】

## 【本発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記した問題点を解消するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、水分の除去により室温で硬化して、優れた難燃性を有し、かつ、極低温下においてもひび割れの発生がない柔軟な皮膜を形成し得る布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および、該エマルジョン組成物により処理してなる難燃性に優れた布帛を提供することにある。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) (a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと(a-2)アクリル酸エステル系モノマーとの共重合体エマルジョン

1 0 0 重量部、

(B) コロイド状シリカ

1 ～ 1 0 0 重量部、

(C) 縮合反応促進触媒

0 . 0 1 ～ 1 5 . 0 重量部

および

(D) 無機系難燃剤

1 ～ 5 0 重量部

からなることを特徴とする、布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および、該ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物により処理してなる布帛に関する。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明の実施の形態】

(a-1)成分のジオルガノポリシロキサンは、1分子中に2個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたシロキサンである。これは、(a-2)成分とラジカル共重合して堅固で柔軟な皮膜を形成するために、2個以上のアルケニル基が必要であり、また、(B)成分と縮合反応して主鎖がソフトセグメントのみで構成された高重合度の網状ポリマを形成するために、分子鎖両末端に水酸基が必要なためである。アルケニル基としてはビニル基、アリル基、ヘキセニル基が例示され、この中でも、ビニル基であることが好ましい。これ以外のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；フェニル基等のアリール基；3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示される。これらの中でも、メチル基であることが好ましい。このジオルガノポリシロキサンの分子構造は直鎖状であるが、一部分岐状のものを含んでもよい。25℃における動粘度は、通常、 $50 \sim 1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲であり、 $100 \sim 500,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲が好ましい。

## 【0006】

このような(a-1)成分のジオルガノポリシロキサンの具体例としては、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたメチルビニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、メチルヘキセニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体が挙げられる。このようなジオルガノポリシロキサンは、例えば、環状ジオルガノポリシロキサンを開環重合させる方法、アルコキシ基、アシロキシ基等の加水分解可能な基を有する直鎖状ないし分岐状ジオルガノポリシロキサンを加水分解縮合する方法、ジオルガノジハロゲノシランの一種もしくは二種以上を加水分解する方法により合成することができる。

## 【0007】

(a-2)成分のアクリル酸エステル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル

ル酸オクチル，メタクリル酸 2-エチルヘキシル，メタクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。尚、(a-2)成分としては、上記したモノマーを主成分とするものであればよく、さらに少量のアクリル酸，メタクリル酸，アクリルアミド，アクリロニトリル，塩化ビニル，スチレン， $\alpha$ -メチルスチレン，酢酸ビニル，ビニルトリアルコキシシラン，ビニルトリアセトキシシラン， $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を加えることは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。

## 【 0 0 0 8 】

(A) 成分の共重合体エマルジョンは、一般に、上記(a-1)成分に (b) 乳化剤と(c) 水を加えてジオルガノポリシロキサンエマルジョンを調製した後、(a-2)成分を配合して、これらをラジカル重合開始剤の存在下で共重合することによって得られる。(b)成分の乳化剤は、主として(a-1)成分のジオルガノポリシロキサンを乳化させるための成分であり、アニオン系乳化剤、非イオン系乳化剤が挙げられる。アニオン系乳化剤としては、例えば、高級脂肪酸塩類，高級アルコール硫酸エステル塩類，アルキルベンゼンスルホン酸塩類，アルキルナフタレンスルホン酸塩類，アルキルホスホン類，ポリエチレングリコール硫酸エステル塩類を挙げることができる。また、非イオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類，ソルビタン脂肪酸エステル類，ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類，ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類，ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン類，脂肪酸モノグリセライド類を挙げることができる。これらの乳化剤は 1 種単独または 2 種以上を併用して使用することができる。(b) 成分の乳化剤の使用量は、(a-1)成分 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 5 0 重量部の範囲であり、2 ~ 3 0 重量部の範囲が好ましい。(c) 成分の水は、(A) 成分 ~ (D) 成分を乳化させて水性エマルジョン組成物を調製するのに十分な量であればよく、通常、(a-1)成分 1 0 0 重量部に対して 5 0 ~ 1 , 0 0 0 重量部の範囲であり、1 0 0 ~ 5 0 0 重量部の範囲が好ましい。(a-2)成分のアクリル酸エステル系モノマーの配合量は、(a-1)成分と (b) 成分と (c) 成分からなるエマルジョン 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 0 重量部の範囲であり、5 ~ 5 0 重量部の範囲が好ましい。共重合時に使用されるラジカル



重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、アゾビスイソブチルロニトリル、ジブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドが例示される。

#### 【0009】

このような(A)成分の共重合体エマルジョンは、例えば、次のような方法で調製することができる。オクタメチルシクロテトラシロキサンとメチル基とビニル基を有する環状のジオルガノシロキサンを、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアニオン系乳化剤を用いてホモゲナイザー等の乳化機により乳化した後、70～90℃の加熱下で開環させ、次いで10～40℃の低温で重合させることによって、側鎖にビニル基を有し、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された(a-1)成分のジオルガノポリシロキサンのエマルジョンを合成する。次いでこのエマルジョンを80～85℃に加熱して、ラジカル重合開始剤を滴下した後、これらを攪拌しながら(a-2)成分のアクリル酸エステル系モノマーを添加して5～8時間重合することにより、(A)成分の共重合体エマルジョンが得られる。

#### 【0010】

(B)成分のコロイド状シリカは皮膜を堅固にするための補強用架橋剤である。このようなコロイド状シリカとしては、例えば、煙霧状コロイドシリカ、沈澱コロイドシリカ、ナトリウムあるいはアンモニウムもしくはアルミニウムで安定化した粒径0.0001～0.1 $\mu$ mのコロイドシリカを挙げることができる。その配合量は、(A)成分の共重合体エマルジョン100重量部に対して1～100重量部の範囲であり、2～50重量部の範囲が好ましく、5～30重量部の範囲がより好ましい。

#### 【0011】

(C)成分の縮合反応促進触媒は、(A)成分の共重合体エマルジョンと(B)成分のコロイド状シリカの縮合反応を促進する成分であり、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫、オクテン酸亜鉛などの有機酸金属塩、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシチタンビス(エチルアセトアセテート)などのチタン酸エステル、n-ヘキシルアミン、グアニジンなどのアミン化合物またはこ

これらの塩酸類等を挙げることができる。尚、これらの縮合反応促進触媒は、予め通常の方法により乳化剤と水を使用してエマルジョンにしておくことが好ましい。(C)成分の添加量は、(A)成分の共重合体エマルジョン100重量部に対して0.01~15.0重量部の範囲であり、0.05~10.0重量部の範囲が好ましい。

#### 【0012】

(D)成分の無機系難燃剤は、本発明のエマルジョン組成物に難燃性を付与するために不可欠な成分である。特に、簡易テント用基布や自動車用エアバッグ用基布は燃え易いナイロンやポリエステル繊維からなり、また、光触媒用酸化チタンを付着させた防臭カーテン用基布も、耐光性やドレープ性が良好であることからポリエステル素材が圧倒的に多いためである。本発明に使用される無機系難燃剤としては、例えば、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、塩化白金酸等の金属化合物や、クロロホスホネート、ブromoホスホネート等の燐系化合物が例示される。これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上の混合物を使用してもよい。これらの中でも、酸化アンチモンまたは水酸化アルミニウムが好ましい。

(D)成分の添加量は、(A)成分の共重合体エマルジョン100重量部に対して1~50重量部の範囲であり、3~30重量部の範囲が好ましい。これは、1重量部未満であると難燃性が不十分であり、また、50重量部を越えると布帛に対する皮膜の接着性が低下するばかりでなく皮膜の強度も低下するためである。このような(D)成分の難燃剤は、予め水に分散させたサスペンションの状態で添加しても良いし、布帛にナイフコーティングする際には少量の増粘剤を添加してペースト状にしておくのが好ましい。このように粘度が高くと、微粉末状の難燃剤をミキサー類で混練して、均一に分散させる事が容易となる。

#### 【0013】

本発明のエマルジョン組成物には、上記した(D)成分の無機系難燃剤に加えて、さらに(E)成分として有機系難燃剤を添加することもできる。この有機系難燃剤としては、ヘキサブromochクロドデカン、塩素化パラフィン、塩素化ポリフェニル、四臭化ビスフェノールA等のハロゲン化炭化水素；ジフェニルオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等の有機ホスフェートの他、シリコー

ンレジンやシリコーンパウダー等のシリコーン系難燃剤が例示される。(E)成分の添加量は、(A)成分の共重合体エマルジョン100重量部に対して0~50重量部の範囲が好ましく、0.1~30重量部の範囲がより好ましい。

## 【0014】

本発明のエマルジョン組成物は、エマルジョン中で各成分の架橋を十分促進して、単に水分を除去するだけで堅固な皮膜を形成させるために、乳化後のpHを9~12に調整して熟成させることが好ましい。pH調節剤としては、例えば、ジメチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等の有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いることができる。これらの中でも有機アミン類が好ましい。このようなpH調節剤を用いてpHを調整した後、一定温度で一定期間熟成する。熟成温度はエマルジョンが破壊されない温度であればよく、10~70℃の範囲が好ましく、20~50℃の範囲がより好ましい。熟成期間は熟成温度に応じて設定され、例えば、25℃の温度条件下では1週間以上が好ましく、40℃の温度条件下では4日以上が好ましい。尚、室温における保存安定性が不必要である場合には、エマルジョンのpHは9未満であってもよい。

## 【0015】

本発明に使用されるジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物は、上記(A)成分~(D)成分もしくは(A)成分~(E)成分からなるものであるが、これらの成分に加えて、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸やその塩などの増粘剤、炭酸カルシウム、充填剤、顔料、染料、耐熱剤、防腐剤、アンモニア水等の浸透剤等を適宜添加配合してもよい。

## 【0016】

以上のような本発明のジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物は室温での保存安定性に優れ、かつ、水分の除去により室温で容易に硬化し堅固に布帛に接着して、難燃性に優れた皮膜を形成するとい

う特徴を有する。さらに得られた皮膜は、 $-20^{\circ}\text{C}$ といった低温下においても良好な柔軟性を示すという利点を有する。このため、テント、雨具、スキーウェア、自動車用エアバッグ等に使用される布帛の処理剤や、カーテンに光触媒用酸化チタンを付着させる際のバインダーとして有用である。尚、本発明でいう布帛とは、天然繊維、合成繊維、半合成繊維、再生繊維もしくは無機繊維からなる織物、編物、不織布および紙を指す。天然繊維としては、毛髪、羊毛、絹、麻、木綿、アンゴラ、モヘア、アスベストが挙げられ、合成繊維としては、ナイロン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスが挙げられ、半合成繊維としてはアセテートが挙げられ、再生繊維としては、レーヨン、ベンベルグが挙げられ、無機繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維、シリコンカーバイド繊維が挙げられる。

## 【 0 0 1 7 】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例によって説明する。実施例中、部とあるのは重量部を意味し、%とあるのは重量パーセントを意味し、粘度は $25^{\circ}\text{C}$ における値である。尚、硬化皮膜および処理布帛の特性の評価は次の方法に従って行った。

## ○皮膜特性

## (1) 皮膜の形成

ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物 $30\text{g}$ を、ポリテトラフルオロエチレンシートを敷いた $15 \times 11 \times 0.5\text{cm}$ のアルミニウム製型枠に流し込み、約 $25^{\circ}\text{C}$ の室温で3日間放置して、皮膜が形成されたシートを作製した。

## (2) 皮膜の物理的性質の測定

上記(1)で作製したシートから、ダンベル型 $3763-6\text{W}$ を用いてダンベル型試験片を作製した。この試験片を、テンシロンUTM-1-2500SL(東洋ボルドウエン社製)を用いて、 $25^{\circ}\text{C}$ および $-20^{\circ}\text{C}$ の2条件下で、 $1 \sim 2500\text{SL}50\text{cm/分}$ の引張り速度で、引張強度( $\text{kgf/cm}^2$ )と伸び(%)を測定した。

### (3) 皮膜の屈曲性

上記(1)の方法で作製したシート(大きさ $4 \times 2$  cm、厚さ約0.8 mm)を、ミニサブゼロMC-71型機〔田葉井(株)社製〕を用いて、25℃および-20℃の2条件下で2時間放置した後、ピンセットで片末端を固定し、もう一方の片末端を持ち上げて、折り曲げ試験を実施して次のように判定した。

◎：30回屈曲後も全く変化が見られなかった。

△：約10回の屈曲で切断した。

×：1回の屈曲で切断した。

【0018】

### ○布帛の特性

#### (1) 布帛へのコーティング

ジオルガノポリシロキサン/アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物を、ポリエステル100%の簡易テント用タフタ基布に、アプリケーションを用いて膜厚が30  $\mu$ mになるようにしてコーティングした。次いで、室温で2日間放置して乾燥した後、130℃で3分間加熱処理した。

#### (2) 布帛の耐水性および撥水性

JIS L-1092「繊維製品の防水性試験方法」の5.1耐水度A法および5.2撥水度(スプレー試験)に準じて、耐水圧(mm)と撥水度を測定した。

#### (3) 布帛の難燃性

JIS K-7201「酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法」に準じて燃焼試験を実施して、酸素指数を測定した。

#### (4) 皮膜の基布に対する接着性

基布上に形成された皮膜を指で強くしごいて、その接着性を目視により測定して、次の三段階で評価した。一般に、接着性の低いものは皮膜に亀裂が入り、次いで基布から剥がれて脱落する。

◎：皮膜に亀裂や脱落は認められず、強固に接着していた。

△：皮膜に僅かに亀裂が入り、基布から皮膜が僅かに剥離していた。

×：皮膜が基布から脱落した。

#### (5) 皮膜のべたつき

皮膜のべたつきの有無を、指先の感触により次のように判定した。

◎：さらっとしており、べたつきは認められなかった。

△：べたつきが少し認められた。

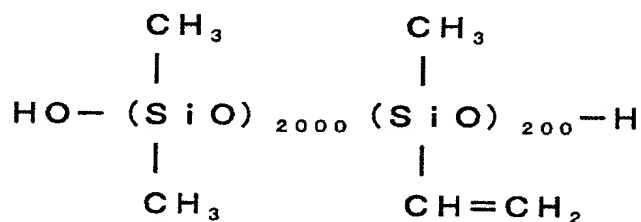
×：非常にべたついていた。

【0 0 1 9】

【実施例 1】

重合度 4 のジメチルサイクリックス 4 0 部と重合度 4 のメチルビニルサイクリックス 4 部の混合物に、ドデシルベンゼンスルホン酸 2 部と水 5 3 . 6 4 部を加えて、これらを攪拌機で 3 0 分間均一に混合した。次いで、ホモジナイザー型乳化機を用いて、 $350 \text{ kg/cm}^2$  の圧力下で 2 回通過させて、均一なエマルジョンを調製した。これを  $85 \sim 90^\circ\text{C}$  で 2 時間保持した後、 $20 \sim 30^\circ\text{C}$  に冷却して 3 時間重合した。さらに炭酸ナトリウム 0 . 3 6 部を加えて中和して、平均分子式：

【化 1】



で示されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ベースエマルジョン A：抽出したジオルガノポリシロキサンはガム状であった。）を調製した。このベースエマルジョン A 9 0 部にメタクリル酸メチル 4 部を加えて、3 0 分間攪拌して均一にメタクリル酸メチルを分散させた。次いで、これを 3 つ口フラスコに移液して、予め水 5 . 8 部に 0 . 2 部の過硫酸カリウムを溶解しておいた水溶液を添加して、この反応系を窒素ガスで置換した。しかる後、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$  に昇温して 3 時間保持して重合を行い、ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体とメタクリル酸メチルの共重合体エマルジョンを調製した（エマルジョン A-1）。この共重合体エマルジョン（A-1）をガラス板に 1 滴落として乾燥したところ、完全な透明フィルムとなり、ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体とメタクリル酸メチルは均一に共重合していることが

判明した。この共重合体エマルジョン（A-1）85.0部に、コロイダルシリカ15部、pH調節剤としてジエチルアミン0.2部、ジブチル錫ジラウレート50%エマルジョン0.3部を加えて、これらを均一に溶解分散した後、45±3℃で1週間熟成させた（エマルジョンA-2，pH11～12）。次いでこのエマルジョン（A-2）100部に、微粉末状の水酸化アルミニウム8部およびヘキサブROMチクロドデカン2部を順次添加して混練して、本発明のエマルジョン組成物（A-3）を得た。このようにして得られたエマルジョン組成物（A-3）の皮膜の特性を測定した。さらにこのエマルジョン組成物（A-3）を用いてコーティング処理したポリエステルタフタ生地を特性を測定した。これらの結果を表1に示した。

表1の結果からも明らかなように、本発明のジオルガノポリシロキサン／メタクリル酸メチル共重合体エマルジョン組成物（A-3）の硬化皮膜は、低温（-20℃）および常温（25℃）下における引張強度、伸びが大きく、屈曲性も良好であった。また、基布に対する接着性も良好でベタツキも無く、防水性（耐水圧、撥水度）および難燃性に優れており、本発明のエマルジョン組成物で処理したポリエステルタフタ地は、極寒地向け簡易テント地として非常に好適であることが判明した。

#### 【0020】

##### 【比較例1】

実施例1において、コロイダルシリカ，ジエチルアミン，ジブチル錫ジラウレートの50%エマルジョンを加えなかった以外は実施例1と同様にして、ジオルガノポリシロキサン／メタクリル酸メチル共重合体エマルジョン組成物を調製した。このエマルジョン組成物の特性を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0021】

##### 【比較例2】

実施例1において、ジエチルアミンとジブチル錫ジラウレートの50%エマルジョンを添加しなかった以外は実施例1と同様にして、ジオルガノポリシロキサン／メタクリル酸メチル共重合体エマルジョン組成物を調製した。このエマルジ

ヨン組成物の特性を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 2 】

【比較例 3】

分液ロート付きの 4 つ口フラスコに、水 4 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩型カチオン界面活性剤 2 . 5 部、ポリオキシエチレン ( 1 4 . 5 モル ) オクチルフェノールエーテル型非イオン活性剤 1 . 5 部、過硫酸ナトリウム 2 部を投入して、これらを均一に混合した。次いで、 1 1 部のメタクリル酸メチルと 3 3 部のアクリル酸エチルの混合液を、分液ロートからフラスコに滴下した。滴下完了後、 7 5 ° C で 5 時間保持し、メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルのコポリマーのエマルジョンを調製した。このエマルジョンの特性を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 3 】

【比較例 4】

実施例 1 で調製したエマルジョン ( A - 2 ) の特性を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 4 】



【表 1】

	本発明	比 較 例			
	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )					
25℃	43	37	35	100 以上	45
-20℃	46	52	50	100 以上	49
伸び (%)					
25℃	830	610	590	530	880
-20℃	810	550	530	2	820
屈曲性					
25℃	◎	◎	◎	◎	◎
-20℃	◎	△	△	×	◎
耐水圧 (mm)	500 以上	500 以上	500 以上	500 以上	500 以上
撥水度	80	80	80	50	80
酸素指数	18.3	22.1	22.2	23.0	23.5
基布への接着性	◎	◎	◎	◎	◎
皮膜のベタツキ	◎	△	△	◎	◎
極寒地向 テント地としての 総合評価	非常に 好適	耐寒性が 不十分な ため不適	耐寒性が 不十分な ため不適	耐寒性、 難燃性が 不十分な ため不適	難燃性が 不十分な ため不適

【0025】

## 【実施例 2】

実施例 1 で得られた本発明のエマルジョン組成物 (A-3) を、不揮発分 4 重量%に調整して (水分は 96 重量%)、角型バットに流し入れた。この中に簡易テント用ポリエステルタフタ布を 5 秒間浸漬して、マングルロール用いて絞り率 50%で絞り (タフタ布への付着量は 2 重量%)、室温で一夜乾燥させた後、130℃で 3 分間加熱処理した。このようにして浸漬処理したポリエステルタフタ

生地の特性を測定した。これらの結果を表2に示した。表2の結果からも明らかなように、本発明のエマルジョン組成物を用いて浸漬処理した場合も、実施例1と同様に極寒地向け簡易テント地として好適であることが判明した。

【0026】

【比較例5】

比較例1～4で得られたエマルジョンについて、実施例2と同様にして、簡易テント用ポリエステルタフタ布を浸漬処理し、処理後の特性を測定した。これらの結果を表2に示した。

【0027】

【表2】

	実施例2	比較例5			
使用したエマルジョン	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
耐水圧(mm)	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上
撥水度	80	80	80	50	80
酸素指数	18.2	22.4	22.3	23.2	23.6
皮膜の接着性	◎	◎	◎	◎	◎
テント地としての総合評価	非常に好適	難燃性が不十分で不適	難燃性が不十分で不適	難燃性が不十分で不適	難燃性が不十分で不適

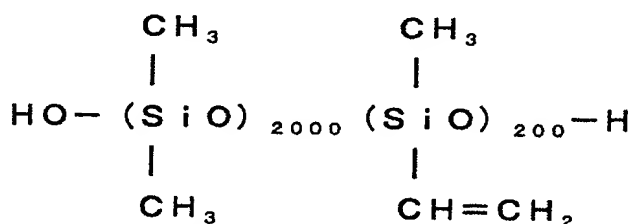
【0028】

【実施例3】

重合度4のジメチルサイクリックス40部と重合度4のメチルビニルサイクリックス4部の混合物に、ドデシルベンゼンスルホン酸2部と水53.64部を加えて、これらを攪拌機で30分間均一に混合した。次いで、ホモジナイザー型乳化機を用いて、 $350\text{ kg/cm}^2$ の圧力で2回通過させて、均一なエマルジョンを調製した。これを85～90℃で2時間保持した後、20～30℃に冷却して3時間重合した。さらに炭酸ナトリウム0.36部を加えて中和して、平均分子

式：

【化2】



で示されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ベースエマルジョンA：抽出したジオルガノポリシロキサンはガム状であった。）を調製した。このベースエマルジョンA 90部に、予め水5部に過硫酸ナトリウム0.25gを溶解しておいた水溶液を加えて、75～78℃で保持した。次いで、メタクリル酸メチル5部、アクリル酸ブチル11部、アクリル酸エチル15部の混合溶液を、滴下ロートを用いて少量づつ滴下した。滴下終了後、3時間保持して共重合体エマルジョン（B-1）を得た。尚、この共重合体エマルジョン（B-1）を、アルミニウム製カップ中で自然乾燥後、130℃で5分間加熱したところ、堅固でほぼ透明な皮膜となり、ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体とアクリル酸モノマーが均一に共重合していることが判明した。次いで、この共重合体エマルジョン（B-1）85.0部に、コロイダルシリカ15部、pH調節剤としてジエチルアミン0.2部、ジブチル錫ジラウレートの50%エマルジョン0.3部を加えて、均一に溶解分散させた後、45±3℃で1週間熟成させた（エマルジョンB-2）。さらにこのエマルジョン（B-2）100部に、微粉末状の水酸化アルミニウム8部およびヘキサブROMチクロドデカン2部を順次添加して混練して、本発明のエマルジョン組成物（B-3）を得た。このエマルジョン組成物（B-3）にポリアクリル酸ナトリウムを1部加えて、20,000mPa・sになるようにエマルジョン組成物の粘度を調整した後、乗用車エアバッグ用ポリエステル製基布に、アプリーケーターを用いて膜厚40μmになるようにコーティングした。これを室温で一夜放置して乾燥した後、130℃で5分間加熱処理した。このようにして得られたエアバッグ用コーティング基布は、染み込みもなく表面に皮膜が強固に接着していた。また、皮膜のベタツキも認められず、酸素指数も18.2と良好であり、本発明のエマルジョン組

成物はエアバッグ用コーティング剤として好適であることが判明した。

【0029】

【実施例4】

実施例1で得られた本発明のエマルジョン組成物(A-3)の3重量%希釈液に、ポリエステル100%の紳士用カシミアドスキン生地を5秒間浸漬した後、マングルロールで絞り率100%で絞り、150℃で5分間加熱処理した。このようにして得られた処理布の風合いを手による感触で測定したところ、反発感に富んだ風合いであり、本発明のエマルジョン組成物は合成繊維製布帛用浸漬処理剤として好適であることが判明した。また、この処理布にタバコの火を接触させて防炎性を測定したところ、タバコの赤い火を30秒間接触させても、布は溶融せず穴開きは認められなかった。

一方、未処理のカシミアドスキン生地に火の着いたタバコを接触させたところ、5秒間で約7.5mmの溶融穴が開いた。

【0030】

【発明の効果】

本発明の布帛処理用ジオルガノポリシロキサン/アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物は上記(A)成分～(D)成分からなるので、水分の除去により室温で硬化して、難燃性に優れた柔軟な皮膜を形成するという特徴を有する。また、このエマルジョン組成物により処理してなる本発明の布帛は、難燃性に優れるという特徴を有する。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 水分の除去により室温で硬化して、優れた難燃性を有し、かつ、極低温下においてもひび割れの発生がない柔軟な皮膜を形成し得る布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および、該エマルジョン組成物により処理してなる難燃性に優れた布帛を提供する。

【解決手段】 (A) (a-1) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (a-2) アクリル酸エステル系モノマーとの共重合体エマルジョン、(B) コロイド状シリカ、(C) 縮合反応促進触媒および (D) 無機系難燃剤からなることを特徴とする布帛処理用ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物および、該ジオルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン組成物により処理してなる布帛。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-232245	
受付番号	50000972425	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成12年 8月 1日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 7月31日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日	1996年10月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏 名	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社